

L'invention a pour objet un nouveau procédé économique d'obtention de composés chimiques issus de corps gras polyinsaturés, caractérisés par la présence dans le produit fabriqué d'un mélange d'amides, d'esteramines, de sels d'amines et de monoglycérides d'acides gras monomères, dimères, trimères et tétramères. Ces composés sont obtenus par transamidification directe d'une huile polyinsaturée polymérisée avec de la diéthanolamine, réaction réalisée par chauffage dans certaines conditions.

Le mélange obtenu peut être utilisé, sans aucune purification, comme agent de surface émulsifiant et dispersant, à l'état pur, ou après dilution avec divers solvants comme, par exemple, des coupes aromatiques, divers alcools ou encore avec certains esters d'acides gras.

Il est connu que les produits issus de l'amidification d'un mélange d'oligomères d'acides gras, avec par exemple de la diéthanolamine, possèdent des propriétés émulsifiantes et dispersantes intéressantes dans diverses applications pour former des émulsions eau dans huile, ou huile dans eau, selon la nature de l'huile utilisée et des proportions respectives de ces deux constituants.

On a maintenant trouvé de façon surprenante qu'il était possible d'obtenir, d'une manière simple et économique, un produit possédant les mêmes propriétés tensio-actives que les alcanolamides de dimères classiques en utilisant une autre source d'oligomères d'acides gras, qui est l'utilisation directe d'huiles polymérisées thermiquement.

L'objet de l'invention réside dans le fait que l'on obtient, en une seule étape, un produit, très bon marché, répondant à certaines caractéristiques tensio-actives, dont un caractère amphiphile marqué, permettant de réaliser des émulsions eau-dans-huile ou huile-dans-eau.

L'élimination de quelques étapes importantes telles que :

- la dimérisation classique, avec des terres activées, des résines échangeuses d'ions ou des acides sulfoniques, suivie de l'élimination de ces catalyseurs,

- l'amidification des oligomères d'acides gras avec l'élimination de l'eau de réaction, et enfin

- et l'élimination par filtration d'un sous-produit de réaction insoluble venant de la réaction de déshydratation de deux molécules de diéthanolamine (quand cet aminoalcool est utilisé), qui donne la N,N-bis(2-hydroxyéthyl) pipérazine, permet de réduire le temps de synthèse d'un facteur 5 à 6.

10

En effet, on obtient généralement en utilisant la voie de synthèse classique, un temps moyen de réaction de l'ordre d'une quinzaine d'heures, alors qu'en utilisant le mode opératoire de l'invention, un temps total moyen de trois heures est suffisant.

15

Il est connu que les huiles polyinsaturées riches plus particulièrement en acides gras diéniques et triéniques peuvent par action de la chaleur se polymériser pour former des structures polymériques appelées stand oil, standolié, bodied oil ou, dans le cas spécifique de l'huile de lin, huile de lin épaissie par chauffage.

20

Cette polymérisation thermique ne peut être réalisée qu'en mettant en contact des chaînes grasses diéniques ou triéniques entre elles, comme par exemple l'acide linoléique et linolénique.

25

Cette réaction est obtenue par simple chauffage thermique à 300 °C sous azote, ou à 280-290 °C sous pression réduite en présence d'anthraquinone ou de benzoquinone (voir Nisshin Oils Mills, Yokohama - Japan - Nagakura and Coll. (1975), 48(4), 217-22) ou également catalysée par des métaux comme par exemple le zinc, le plomb, l'étain ou le cuivre, sous la forme de nitrates, de chlorures, de stéarates etc.

30

On peut citer comme exemple : le chauffage pendant 6 heures d'huile de lin avec de 0,5 à 2 % de nitrate de cuivre II (voir Sil S. and Koley S.N. - Department of Chemical Technology - Univ. of Calcutta (1987) 37(8), 15-22].

5 Le temps de chauffage conditionne un gradient de viscosité à l'huile de lin polymérisée qui peut atteindre, après un temps de chauffage supérieur à 20 heures, une viscosité de 650 poises à 20 °C.

10 Mise à part l'huile de lin, on peut obtenir des huiles polymérisées en utilisant de l'huile de tournesol, de carthame, de bois de chine, de pépin de raisin, de soja, de maïs, ainsi que toutes les huiles possédant des teneurs élevées en acide linoléique et/ou linolénique.

15 On donne ci-après, à titre d'exemple, la composition des oligomères d'acides gras contenus dans une huile de lin polymérisée possédant une viscosité de 650 poises à 20 °C :

- acides gras monomères = 44,10 %,
- acides gras dimères = 32,30 %,
- acides gras trimères = 14,50 % et
- 20 - oligomères supérieurs = 9,10 %.

Ces valeurs ont été obtenues après méthanolyse du triglycéride et leur séparation a été réalisée sur une chromatographie par perméation de gel (GPC). L'indice d'acide de l'huile polymérisée est égal à 16 mg de KOH/g.

25 L'autre voie de production de dimères d'acides gras utilise des terres activées. On peut citer par exemple les brevets US-A-2 347 562, 2 426 489 et 2 793 220. Elle consiste à dimériser, à une température de 210 - 230 °C, les acides oléique ou linoléique en présence d'une terre activée de la famille des aluminosilicates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme par
30 exemple de la montmorillonite, de la sépiolite, de l'attapulgitite ou de l'halloysite.

En utilisant le procédé «Emery» de la société Unilever (décrit par exemple dans le brevet US-A-2 835 430), on obtient par exemple après réaction un produit contenant environ 55 % poids de dimères et trimères d'acides gras, le reste étant constitué principalement d'acide stéarique et
5 isostéarique, ce dernier étant constitué d'un mélange de produits résultant de l'isomérisation squelettique de la molécule d'acide gras.

Le produit de réaction doit ensuite être purifié par distillation afin d'éliminer la fraction des acides monomères. On obtient alors un mélange
10 dont la composition est de l'ordre de 1 % d'acides monomères, 75 % d'acides dimères, 19 % d'acides trimères et 5 % d'oligomères supérieurs.

On peut citer également la catalyse par les acides sulfoniques, décrite par exemple dans le brevet US-A-4 391 258 de la société Unilever, ainsi
15 que par les résines échangeuses d'ions fortement acides (voir document de brevet DE-A-3 250 470 de Henkel GmbH).

On peut noter que ces différentes méthodes peuvent être utilisées à la fois sur les acides gras et sur leurs esters correspondants (par exemple
20 sous forme d'esters méthyliques, éthyliques, propyliques, butyliques etc.)

La réaction d'amidification des acides gras par une amine primaire ou secondaire est connue de l'art antérieur et fonctionne entre 110 et 160 °C sans catalyseur en éliminant l'eau au fur et à mesure qu'elle se forme soit en
25 utilisant un tiers solvant pour obtenir un azéotrope, soit en travaillant sans solvant, en éliminant l'eau par distillation sous pression réduite (voir par exemple le brevet US-A-2 089 212 et l'article de Harry Kroll et Herbert Nadeau dans J.A.O.C.S. 34, 323-326 - juin 1957).

30 L'originalité de l'invention réside dans le fait que l'on utilise comme source de dimères une huile polymérisée, de viscosité comprise entre 50 et 650 poises, que l'on fait réagir avec un excès d'un aminoalcool.

Les aminoalcools susceptibles d'être utilisés sont par exemple la monoéthanolamine, la monopropanolamine, la monoisopropanolamine, le 1-amino-butanol, le 2-amino-1-butanol, la N-méthyléthanolamine, la N-butyléthanolamine, la pentanolamine, l'hexanolamine, la cyclohexanolamine, les polyalcooolamines, ou encore les polyalcoxyglycolamines, ainsi que les polyols aminés tels que : la diéthanolamine, la diisopropanolamine, ou le trihydroxyméthylaminométhane et de préférence on utilisera de la diéthanolamine.

La réaction est en général conduite en l'absence de solvant et de catalyseur, sous atmosphère d'azote et à une température comprise entre 100 et 200 °C et de préférence à une température de 160 °C. Mais elle peut être également catalysée, ce qui diminue sensiblement le temps de catalyse. On utilise généralement des alcoolate alcalins de type méthylate ou éthylate de lithium, sodium ou potassium. Le temps de réaction est alors compris entre 15 minutes et 200 minutes et de préférence la réaction est arrêtée après 100 minutes.

Les huiles végétales polymérisées susceptibles d'être utilisées doivent avoir une viscosité comprise entre 50 et 650 poises à 20 °C et de préférence entre 100 et 200 poises. Elles possèdent généralement un indice d'acide compris entre 8 et 20.

Le rapport molaire de diéthanolamine sur l'huile polymérisée, par rapport aux moles d'acides gras contenus dans l'huile, doit être compris entre 1 et 2 et de préférence de l'ordre de 1,5.

Le produit obtenu peut être utilisé directement sans aucune purification, soit à l'état pur, soit après dilution dans un solvant adapté à l'application émulsifiante choisie. Les solvants compatibles utilisables sont : les aromatiques comme le toluène, les xylènes ainsi que des coupes de solvants aromatiques; des alcools comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le dodécanol, le mono-propylèneglycol et le diéthylène glycol ; certains esters d'acides gras comme

par exemple l'ester méthylique de ricin, ainsi que l'hexanoate et l'octoate de méthyle ou d'éthyle.

5 Dans certaines applications où il peut y avoir un contact avec l'environnement, l'usage de solvants aromatiques devra être remplacé par des solvants présentant une non-toxicité et une certaine biodégradabilité, d'où l'intérêt d'employer comme solvants des esters gras issus de bases végétales, comme par exemple de l'ester méthylique ou éthylique d'huile de ricin.

10

Les compositions définies dans l'invention peuvent trouver un grand nombre d'applications. Elles peuvent être utilisées comme agents émulsifiants permettant, selon la nature de l'huile, de former des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile. Elles peuvent encore être utilisées comme agents dispersants de solides ou comme stabilisants de mousses dans un liquide ou dans une émulsion.

15

Une utilisation particulière consiste à former des dispersions stables de glace dans des milieux hydrocarbonés, par exemple dans des condensats légers de pétrole.

20

Les exemples suivants illustrent l'invention mais ne doivent en aucune manière être considérés comme limitatifs.

25

Les exemples 2, 3 et 4 sont donnés à titre comparatif.

Exemple 1

30 Dans un ballon d'un litre, équipé d'une agitation mécanique et chauffé par l'intermédiaire d'un bain d'huile, on introduit sous atmosphère d'azote 325 g d'huile de lin polymérisée (0,37 mole), comptée en équivalent de triglycérides et possédant une viscosité de 100 poises à 20 °C avec 175 g de diéthanolamine (1,66 moles).

La composition correspondante en acides gras et oligomères d'acides gras de cette huile de lin polymérisée est la suivante :

- acides gras monomères = 48,8 %,
- acides gras dimères = 31,4 %,
- 5 - acides gras trimères = 13,0 % et
- oligomères supérieurs = 5,8 %.

L'indice d'acide du produit est égal à 10.

- 10 On chauffe le mélange jusqu'à 160 °C. Après 15 à 20 minutes de réaction à 160 °C, le produit devient homogène et limpide. On maintient cette température de 160 °C pendant 100 minutes avant de refroidir le mélange.

- 15 La dilution du produit s'effectue dans le ballon de réaction en introduisant 500 g d'une coupe d'aromatiques dont l'intervalle de distillation est compris entre 180 et 215 °C.

- 20 Le mélange ainsi obtenu est un liquide jaune, d'une densité à 25 °C de 950 kg/m³, d'une viscosité à 20 °C de 212 mPa.s, d'un point éclair > 60 °C et d'un point d'écoulement < 20 °C.

- 25 Le temps total de cette synthèse en tenant compte des temps de chauffage est compris entre 2 et 3 heures.

Exemple 2 (comparatif)

- 30 Dans le même appareillage que pour l'exemple 1, on introduit 330 g d'un mélange d'acides gras issus d'une huile de tournesol, dont la composition est la suivante :

- acide palmitique = 6 %,
- acide stéarique = 5 %,
- acide oléique = 18 %,
- acide linoléique = 69 %,

et 35 cm³ d'une résine échangeuse d'ions fortement acide de type sulfonique, préalablement séchée (résine Amberlyst 15®).

5 On chauffe progressivement sous atmosphère d'azote ce mélange jusqu'à 130 °C en maintenant une agitation.

Après 7 à 8 heures de réaction à 130 °C, la conversion en oligomères d'acides gras est de 54,5 % (selon l'analyse obtenue par GPC).

10 Après filtration de la résine échangeuse d'ions, on récupère 295 g d'un mélange d'acides gras mono, di et trimères, dont l'indice d'acide est égal à 195. Ceci correspond à 1,026 moles d'acidité grasse. Sur ce mélange on introduit 1,54 moles de diéthanamine, soit 161,6 g, et l'on chauffe progressivement jusqu'à une température de 160 °C. Dès que l'on atteint la température de 130 °C, on commence la mise sous vide de l'appareillage de façon à faciliter l'élimination de l'eau de réaction jusqu'à obtenir, en fin de réaction, un vide de l'ordre de 50 à 60 mm de mercure. Après 7 heures de réaction, on a récupéré 29 g d'eau contenant 2,1 g de diéthanamine.

20 La composition du mélange réactionnel est déterminé par dosage. On trouve 1,18 moles/kg d'amine totale, 0,8 mole/kg de diéthanamine libre, 0,38 mole/kg d'amino-esters, environ 0,02 mole/kg de sels d'amine et de l'ordre de 2,2 moles d'amides/kg du mélange d'acides gras correspondant.

25 L'acidité résiduelle du produit correspond à un indice d'acide de l'ordre de 1. La dilution du produit de réaction est réalisée en ajoutant 422 g du solvant utilisé dans l'exemple 1, consistant en une coupe de solvants aromatiques.

30 Après un temps de stockage de 72 heures on remarque l'apparition, dans le produit dilué, de petits cristaux blancs. L'analyse de ce solide, par le couplage chromatographie/spectrométrie de masse, montre qu'il s'agit de la N,N'-bis(2-hydroxyéthyl) pipérazine. Ce produit résulte de la deshydratation de deux molécules de diéthanamine. Un dosage par chromatographie

gazeuse permet d'estimer à 3 % poids la quantité de ce sous produit dans le produit non dilué.

Le temps total de cette synthèse en incluant les temps de chauffage et l'étape de filtration est de l'ordre de 18 heures.

Exemple 3 (comparatif)

On introduit dans un réacteur de 0,5 litre en acier inoxydable et tenant à la pression 350 g d'acide oléique commercial (dont la teneur en acide oléique est d'environ 65 % et dont la somme des acides gras insaturés à 18 atomes de carbone est de l'ordre de 80 %) et 35 g de terre activée du type montmorillonite (Tonsil Optimum FF®).

On chauffe avec agitation ce mélange sous atmosphère d'azote et montée de la température pour atteindre 230 °C. Après 5 heures à 230 °C, l'analyse GPC montre que l'on a fabriqué environ 55 % d'un mélange dimères et trimères d'acides gras et 45 % d'acides monomères contenant 25 % d'acides palmitique et stéarique et environ 20 % d'un mélange d'isomères d'acides gras branchés plus ou moins saturés.

Après filtration de la terre activée sur un filtre papier, on récupère 308 g de produit qui va être amidifié par de la diéthanolamine, selon la même procédure que pour l'exemple 2.

On ajoute 170,8 g de diéthanolamine (1,63 moles) et après 6 heures de réaction, on récupère 30 g d'eau contenant 2,3 g de diéthanolamine. L'indice d'acide résiduel est égal à 1,4 mg de KOH/g de produit et la teneur en N,N'-bis (2-hydroxyéthyl) pipérazine obtenue par analyse chromatographique est de 2,8 %. On récupère en final 448 g de produit directement utilisable en l'état ou après dilution afin de diminuer sensiblement la viscosité du mélange afin de pouvoir être manipulé facilement.

Le temps de réaction nécessaire pour obtenir le produit a été d'environ 15 heures.

Exemple 4 (comparatif)

5

On introduit 345 g d'esters méthyliques d'huile de tournesol de composition identique au mélange d'acides gras utilisé dans l'exemple 2 et 35 cm³ de résine échangeuse d'ions fortement acide (Amberlyst 15®) et on chauffe progressivement jusqu'à 130 °C sous atmosphère d'azote. Après 10 6 heures de réaction, on obtient une conversion en oligomères (dimères + trimères) de 56 % selon l'analyse GPC.

Après filtration de la résine on récupère 310 g de produit sur lequel on ajoute 162 g de diéthanolamine.

15

A noter que l'amidification d'un ester, contrairement à celle d'un acide, demande à être catalysée. La catalyse par un alcoolate alcalin est le plus souvent pratiquée.

20

On chauffe donc le mélange et dès que l'on atteint 100-110 °C, on ajoute 0,023 mole de méthylate de sodium, soit 4,16 g d'une solution à 30 % dans le méthanol. On recueille le méthanol qui part de la réaction de transamidification et on maintient le chauffage jusqu'à 130 °C pendant environ 2 heures sous pression réduite pour faciliter le départ du méthanol.

25

Le produit ainsi fabriqué est dilué à 50 % poids avec la coupe de solvants aromatiques utilisée dans l'exemple 1.

Exemple 5

30

Dans un réacteur agité en acier inoxydable, d'une capacité de 120 litres, on introduit 65 kg d'huile de lin polymérisée d'une viscosité de 100 poises à 20 °C et 35 kg de diéthanolamine.

On chauffe le mélange jusqu'à 160 °C sous atmosphère d'azote. La température de consigne est atteinte après 80 minutes et on maintient cette température de 160 °C pendant environ 100 minutes.

- 5 On dilue le produit obtenu après refroidissement vers 120 °C dans une cuve agitée contenant 100 kg d'ester méthylique d'huile de ricin pour obtenir une dilution pondérale de 50 %.

10 La composition du produit fabriqué avant dilution, déterminée par dosage, est la suivante :

- 1,39 moles/kg d'amine totale,
- 1,3 moles/kg de diéthanamine libre,
- 0,09 mole/kg d'amino-esters,
- 0,6 mole/kg de glycérine libre,
- 15 - 0,12 mole/kg de monoglycérides,
- de l'ordre de 0,17 mole/kg de sels d'acide gras de diéthanamine et
- 1,8 moles/kg d'amides d'acides gras.

20 La viscosité à 20 °C du produit avant dilution est de 12 710 mPa.s et après dilution à 50/50 dans l'ester méthylique de ricin la viscosité à 20 °C est de 567 mPa.s.

Exemple 6

25

On dissout à l'aide d'un barreau magnétique 0,15 g de solution d'émulsifiant fabriqué dans l'exemple 1 (produit dilué à 50 % avec une coupe d'aromatiques), avec 90 g d'un mélange d'hydrocarbures représentant un condensat de pétrole.

30

La composition pondérale du condensat est la suivante :

- pour les molécules ayant moins de 11 atomes de carbone :
 - 20 % de paraffines et d'isoparaffines, 48 % de naphènes,
- 10 % d'aromatiques ; et

- pour les molécules ayant au moins 11 atomes de carbones :

- 22 % d'un mélange de paraffines, d'isoparaffines, de naphènes et d'aromatiques.

5 Après 10 à 15 minutes d'agitation continue, on ajoute 10 g d'eau à ce mélange et on agite à l'aide d'un agitateur de type turbine, à 8000 tr/min pendant 30 secondes. L'émulsion formée est fine et stable. Elle est de type eau-dans-huile.

10 Exemple 7

On dissout 0,3 g de solution d'émulsifiant fabriqué dans l'exemple 5 (produit dilué à 50 % avec de l'ester méthylique de ricin), dans 180 g d'eau, puis on ajoute 20 g d'huile de colza raffinée et on agite à 8000 tr/min pendant 30 secondes à l'aide d'un agitateur de type turbine. L'émulsion formée est fine et stable. Elle est de type huile-dans-eau.

15

REVENDEICATIONS

- 1 Procédé de fabrication d'un mélange d'amides, d'esteramines, de sels
d'amines et de monoglycérides d'acides gras monomères, dimères, trimères
5 et tétramères, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'une huile
végétale polyinsaturée polymérisée thermiquement, avec un excès d'un
aminoalcool, en présence ou non de catalyseur.
- 2 Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'huile
10 polymérisée est issue d'huiles végétales fortement polyinsaturées et plus
particulièrement à partir d'huile de lin, de façon à ce qu'elle possède une
viscosité comprise entre 50 et 650 poises à 20 °C et de préférence entre
100 et 200 poises.
- 15 3 Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le
rapport molaire de l'aminoalcool par rapport à l'huile polymérisée est
compris entre 3 et 6, et de préférence voisin de 4,5.
- 4 Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que
20 l'aminoalcool utilisé est la diéthanolamine.
- 5 Procédé selon les revendications de 1 à 4, caractérisé en ce que la
transamidification est obtenue avec ou sans catalyseur, après un temps de
chauffage compris entre 15 et 200 minutes et de préférence compris entre
25 80 et 120 minutes.
- 6 Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la
température de réaction est comprise entre 100 et 200 °C, et de préférence
de l'ordre de 160 °C.
- 30 7 Composition obtenue par un procédé selon les revendications de 1
à 6.

- 8 Utilisation d'une composition selon la revendication 7 comme agent émulsifiant permettant, selon la nature de l'huile, de former une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.
- 5 9 Utilisation d'une composition selon la revendication 7 comme agent dispersant de solides ou comme stabilisant de mousses dans un liquide ou une émulsion.
- 10 10 Utilisation selon la revendication 9, pour former une dispersion stable de glace dans un condensat de pétrole léger.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2768732

INSTITUT NATIONAL
d la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base d s dernières revendicati ns
déposé s avant le comm noem nt de la r ch rche

N° d'enregistrement
national

FA 550229
FR 9712049

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 3 395 162 A (LAMBERTI VINCENT) 30 juillet 1968 * colonne 1, ligne 57 - colonne 2, ligne 31 *	1-10
X	BE 543 960 A (SOC. COLGATE-PALMOLIVE COMP.) 14 janvier 1956 * page 2 - page 5 *	1-10
A	US 4 108 779 A (CARNEY LEROY L) 22 août 1978 * colonne 4, ligne 8 - ligne 35 *	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C B01F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
4 juin 1998		Pauwels, G
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)